

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-52736

(P 2 0 0 1 - 5 2 7 3 6 A)

(43) 公開日 平成13年 2 月23日 (2001. 2. 23)

(51) Int. Cl. ⁷
H01M 10/40

識別記号

F I
H01M 10/40

テーマコード (参考)
A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数2 - O L (全13頁)

(21) 出願番号 特願平11-220964

(22) 出願日 平成11年 8 月 4 日 (1999. 8. 4)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 志賀 亨

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 小岩井 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL06 AM02 AM03
AM05 BJ02 BJ14 HJ00 HJ01

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 有機溶媒として混合するホスファゼン化合物の種類を特定し、かつ混合する他の有機溶媒の種類およびそれらの混合比をも特定した有機電解液を用いることにより、難燃性および充放電特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とした正極と、リチウムイオンを挿入・離脱可能な炭素材料を負極活物質とした負極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液とを備えてなるリチウム二次電池において、前記有機溶媒を、全体を100体積%とした場合において、15～40体積%のジメチルカーボネートと、25～40体積%のアルコキシシクロホスファゼンと、残部としての環状カーボネートとからなるように構成する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とした正極と、リチウムイオンを挿入・離脱可能な炭素材料を負極活物質とした負極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液とを備えてなるリチウム二次電池であって、

前記有機溶媒は、全体を100体積%とした場合において、15～40体積%のジメチルカーボネートと、25～40体積%のアルコキシシクロホスファゼンと、残部としての環状カーボネートとからなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記アルコキシシクロホスファゼンは、クロロシクロホスファゼンとナトリウムアルコキシドとを反応させ、次いで金属リチウムを反応させて副生成物を除去することにより生成されたものであり、かつ、赤外吸収スペクトルにおいて、 750 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率に対する 595 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率の比が0.3以下である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンの挿入・離脱現象を利用したリチウム二次電池に関し、詳しくはその構成要素である有機電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、大気汚染等の環境問題から電気自動車やハイブリッド自動車が普及され始めるなか、その電源となる電池の高性能化が求められている。リチウム遷移金属複合酸化物正極と炭素材料負極と有機電解液を含んで構成される4V級リチウム二次電池は、エネルギー密度が高いという特徴から、期待の大きい高性能電池である。

【0003】このリチウム二次電池は既に携帯用電子機器等に既に実用化されているが、市販されているリチウム二次電池では、正極活物質は層状岩塩構造を有するリチウムコバルト複合酸化物であり、コストが高くまたコバルト資源が少ないという問題を抱えている。一方、自動車への搭載を考えると安価で資源の豊富な物質であることが重要な要件となることから、上記リチウムコバルト複合酸化物に代わって、層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物が注目されている。

【0004】しかしながら、これらを正極に用いた4V級リチウム二次電池では、リチウムコバルト複合酸化物を用いたリチウム二次電池に比べて、充放電の繰返しとともに電池容量が著しく低下することが知られており、その充放電サイクル特性の改良が不可欠となっている。

【0005】また、リチウム二次電池を自動車に搭載するにあたっては、電池の安全性についても重視される。

すなわち、電池が破裂、発火等しないことが求められており、特に有機電解液の難燃化、不燃化が検討されている。

【0006】一般に、市販されている4V級リチウム二次電池の有機電解液溶媒として、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)等の環状カーボネートと、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等の鎖状カーボネートとからなる混合溶媒が用いられている。前者は、高誘電率であるため、リチウム塩のイオン解離を促進し、後者は、低粘性であるため電解液の粘度を下げることができ、 Li^+ イオンの伝導度の向上およびセパレータへの浸透性の向上を促進させる働きを担っている。

【0007】しかしながら、従来の電解液の溶媒は、引火点が室温近傍にある鎖状カーボネートが体積比において50%以上占めることが多いため、非常に燃えやすく、このままこのような有機溶媒を用いた電解液を含むリチウム二次電池を自動車に搭載した場合、安全性の上で疑問が残るものとなっていた。このような状況を鑑み、引火点の低い鎖状カーボネートの一部を新規な溶媒におきかえることにより、電解液の難燃化、不燃化が検討されている。

【0008】例えば、特開平8-88023号公報には、自己消火性が期待されるリン酸エステルが記載されている。電解液の難燃化はリン酸エステルの含有量が多いほど進むが、リン酸エステルは正極や負極の酸化力あるいは還元力が非常に強く電極表面で反応するため、含有量が15%以上になると充放電特性が急激に悪化するという欠点をもっている。

【0009】また、特開平10-55822号公報には、不燃性または引火点が 100°C 以上の有機溶媒を用いることが提案されている。具体的には、アセチルブチラクトン、プロモブチラクトン、ブタンスルトン、プロピレンカーボネート等である。これらの有機溶媒も電解液中の含有量が多ければ難燃性は向上するものの、 Li^+ イオンを吸蔵した炭素材料負極との反応性が高いため、充放電効率が低下したり、あるいは初回充放電時の不可逆容量(初回充放電時の充電容量と放電容量との容量差)が極めて大きくなってしまいうという欠点を有していた。

【0010】さらに、特開平6-13108号公報には、 -P=N- 結合を分子骨格内にもつ難燃性、不燃性の無機溶媒であるホスファゼン化合物の内、粘度が 300 cP 以下の環状または鎖状のホスファゼン化合物を50～90%含む既存有機溶媒との混合系が提案されている。この公報記載の実施例には、電池電圧2～3Vで充放電する電池が記載されているだけであり、リチウム遷移金属複合酸化物と炭素材料を組み合わせた4V級の電池についての記載はない。また、本発明者が検討したと

ころ、充電時に負極表面で反応し、初回充放電時における不可逆容量が極めて大きく、ホスファゼン化合物の混合比を大きくすることにより、その不可逆容量も大きくすることが確認できた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、鋭意実験を重ねることで、ホスファゼン化合物のなかから特定のものが難燃性に優れるとの知見を得、さらに、混合する他の有機溶媒の種類を特定し、かつ、混合比を特定することにより、リチウム二次電池の電解液としての機能を担保しつつ、良好な難燃性を示す混合溶媒となるとの知見を得た。

【0012】また、本発明者は、ホスファゼン化合物を用いた場合に不可逆容量が大きくなることについて検討し、その結果、従来の合成法によるホスファゼン化合物中には、 Li イオンを吸蔵した炭素材料との反応性の高い副生成物が含まれ、この副生成物に起因して不可逆容量が大きくなるとの知見を得た。

【0013】本発明は、これらの知見に基づくものであり、有機溶媒として混合するホスファゼン化合物の種類を特定し、かつ混合する他の有機溶媒の種類およびそれらの混合比をも特定した有機電解液を用いることにより、難燃性および充放電特性に優れたリチウム二次電池を提供することを課題としている。さらに、混合する上記ホスファゼン化合物に含まれる反応性の高い副生成物を除去した有機電解液を用いることにより、より不可逆容量が小さく、より充放電特性に優れたリチウム二次電池を提供することを課題としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池は、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とした正極と、リチウムイオンを挿入・離脱可能な炭素材料を負極活物質とした負極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液とを備えてなるリチウム二次電池であって、前記有機溶媒は、全体を100体積%とした場合において、25～40体積%のジメチルカーボネートと、15～40体積%のアルコキシシクロホスファゼンと、残部としての環状カーボネートとからなることを特徴とする。

【0015】特徴部となる混合有機溶媒を構成するそれぞれの有機溶媒の機能、作用については、後に掲げるものとしてここでの記載については省略するが、本発明のリチウム二次電池は、上記構成の混合有機溶媒を用いた電解液を有することで、不可逆容量が小さく、サイクル特性が良好な、つまり充放電特性に優れ、かつ、難燃性に優れたリチウム二次電池となる。

【0016】また、本発明のリチウム二次電池では、前記アルコキシシクロホスファゼンを、クロロシクロホスファゼンとナトリウムアルコキシドとを反応させ、次いで金属リチウムを反応させて副生成物を除去することに

より生成されたものであり、かつ、赤外吸収スペクトルにおいて、 750 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率に対する 595 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率の比が0.3以下のものとすることもできる。

【0017】この態様のアルコキシシクロホスファゼンの特徴等についても後に詳しく説明するが、このアルコキシシクロホスファゼンは、上記製造方法に従うことで反応性の強い副生成物を除去されたものである。したがって、上記有機溶媒をこの態様のアルコキシシクロホスファゼンで構成することにより、そのリチウム二次電池は、不可逆容量がより小さくまたサイクル特性がより良好となり、充放電特性についてもさらに優れたリチウム二次電池となる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池の実施形態について、特徴部である有機電解液を構成する有機溶媒、その他の構成要素に分けて説明する。また、有機電解液の説明において、その機能および作用についても詳しく説明する。

【0019】〈有機溶媒〉本発明のリチウム二次電池を構成する有機電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものであり、この有機溶媒が本リチウム二次電池の特徴部となる。その有機溶媒は、混合溶媒であり、全体を100体積%とした場合において、15～40体積%のジメチルカーボネートと、25～40体積%のアルコキシシクロホスファゼンと、残部としての環状カーボネートとからなる。以下に、混合溶媒を構成するそれぞれの有機溶媒ごとに説明する。

【0020】1) ジメチルカーボネート

ジメチルカーボネート（以下、「DMC」と略す）は、鎖状カーボネートの1種で、低粘性溶媒として、電解液のリチウムイオン伝導性を良好にする等の機能を果たす溶媒である。

【0021】低粘性溶媒として、従来から、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネートや、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、メチルヒドロフラン等のエーテル化合物等が用いられていたが、本発明者が行った難燃性試験（その方法は後の実施例に記載）において着火し、難燃性が良好な電解液を構成できないものとなった。

【0022】鎖状カーボネートの中からDMCに限定する理由については、現在のところ定かではないが、1つの理由として、DMCは、DECやEMC等に比べて分子が小さいため支持塩に配位しやすく、結果としてDMCが溶媒の形で存在しないのではないかと考えられる。また、DMCを用いる場合は、充放電特性についても良好となる。この理由についても明らかにはできないが、DMCとアルコキシシクロホスファゼンとが互いに配位することにより、溶媒と負極との反応による Li の失活

10

20

30

40

50

を低減しているのではないかと推察される。

【0023】混合溶媒中のDMCの混合割合は、混合溶媒の全体を100体積%とした場合の15～40体積%とする。これは、DMCが15体積%未満の場合は、電解液の粘度が高すぎて電池への電解液の注入の際にセパレータへ浸透させることに対して時間がかかりすぎる等の問題があるからであり、また、40体積%を超える場合は、電解液の難燃性が良好ではなくなるからである。

【0024】2) アルコキシシクロホスファゼン
アルコキシシクロホスファゼン（以下「PN」と略す）は、環状のホスファゼン化合物であり、主に、混合することによりその混合有機溶媒の難燃性を向上させる役割を果たす。環状ホスファゼン化合物を選択したのは、鎖状ホスファゼン化合物では分子骨格内にP=O等の結合を有するため、電気化学的に不安定であるからである。

【0025】PNのアルコキシ基は、炭素数が1～4の、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基であることが望ましい。これは、炭素数が5以上のアルコキシ基を有するPNは、合成時の収率が低く、得られたPN自身の粘度が高いという若干の問題を有するからである。また、PNの環状構造としては、PN結合を3～4つ有するものがよく、望ましくは3つが好適である。PN結合が5つ以上のものは環状構造が若干不安定で、充放電時に分解しやすくなり、電池の充放電特性が若干悪くなるからである。

【0026】混合溶媒中のPNの混合割合は、混合溶媒の全体を100体積%とした場合の25～40体積%とする。これは、PNが25体積%未満の場合は、難燃化を充分に行えないからであり、また、40体積%を超える場合は、不可逆容量が大きなものになってしまうからである。

【0027】PNの合成は、その方法を特に限定するものではなく、通常行われているように、クロロシクロホスファゼンとナトリウムアルコキシドとを反応させることによって合成すればよい。ただし、この方法によれば、Liイオンを吸蔵した炭素材料との反応性の高い微量の副生成物を含んだPNが生成される。このことは、本発明者が実験により明らかとしたものであるが、その副生成物の存在によって、得られたPNを混合した有機溶媒を用いたリチウム二次電池では、充放電特性が低下するという問題を抱える。

【0028】そこでより充放電特性の良好なリチウム二次電池とするために、PNの合成は、クロロシクロホスファゼンとナトリウムアルコキシドとを反応させ、次いで金属リチウムを反応させて副生成物を除去することにより生成することが望ましい。つまり、予め、反応性の高い副生成物と金属リチウムとを反応させから、その反応物を分離する方法である。

【0029】この金属リチウムによる処理は、クロロシクロホスファゼンとナトリウムアルコキシドとの反応後

の溶液中に、例えば箔状の金属リチウムを浸漬させる等の簡便な方法によって行うことができる。そして、金属リチウムとの反応後、例えばn-ヘキサン等を添加することにより、反応後の副生成物を沈殿させて濾別することで、PN中の副生成物の含有量を著しく低減させることができる。その結果、この方法により製造したPNを含有する混合溶媒を用いたリチウム二次電池は、その充放電特性がより改善されることになる。

【0030】上記副生成物の低減の程度は、赤外吸収スペクトル法によって確認することができる。この方法によれば、PN結合に由来する光吸収のピークが 750 cm^{-1} 付近に現れ、また、LiO結合に由来する光吸収のピークが 595 cm^{-1} 付近に現れる。したがって、これらのピークの光吸収率を比較することで、副生成物の存在程度を確認できる。

【0031】より優秀な充放電特性を有するリチウム二次電池とするためには、赤外吸収スペクトルにおいて、 750 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率に対する 595 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率の比が0.3以下であるPNを用いることが望ましい。この比が0.3を超えるものは、副生成物が比較的多く存在し、不可逆容量を小さくする効果が小さいからである。

【0032】3) 環状カーボネート
環状カーボネートは、本混合溶媒中において、主に、高誘電率溶媒として機能する。用いることのできる環状カーボネートは特に限定するものではないが、エチレンカーボネート（以下「EC」と略す）を用いることが望ましい。これは、黒鉛負極を用いた場合、他の環状カーボネートと比べて負極表面での反応が最も小さいという理由からである。

【0033】場合によっては、ECにプロピレンカーボネート(PC)、トリフルオロメチルプロピレンカーボネート等を混合するものであってもよい。ただし、PCや他の環状カーボネートであるブチレンカーボネート等を単独で用いる場合は、若干不可逆容量を大きくしてしまう。

【0034】なお、混合溶媒中の環状カーボネートの混合割合は、上記DMCを15～40体積%とし、上記PNを25～40体積%とし、その残部に相当する割合とすればよい。

【0035】〈他の構成要素〉本発明のリチウム二次電池は、上述した有機電解液の有機溶媒を除く構成要素を特に限定するものでなく、一般に公知となっている構成要素を組み合わせて構成すればよい。一般のリチウム二次電池は、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とした正極と、リチウムイオンを挿入・離脱可能な炭素材料を負極活物質とした負極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液とを、主要構成要素として備え、本発明のリチウム二次電池もそれに従えばよい。以下にそれぞれの構成要素について例示する。

【0036】1) リチウム塩

有機電解液中に溶解しているリチウム塩は、電解質として機能する。用いることのできるリチウム塩は、特に限定するものではなく、例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を挙げることができる。これらのリチウム塩は、それぞれ単独で用いてもよく、また、これらのもののうち2種以上のものを複合して用いることもできる。

【0037】2) 正極

正極は、リチウム遷移金属複合酸化物からなる正極活物質に導電材および結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。

【0038】正極活物質には、4V級の電池が構成できるものとして、層状岩塩構造 LiCoO_2 、層状岩塩構造 LiNiO_2 、スピネル構造 LiMn_2O_4 等を用いることができる。この中でもスピネル構造 LiMn_2O_4 は、原料コストが安く、大量の活物質を使用しなければならない電気自動車用電源として用いる二次電池の場合、有利なものとなる。また、 LiMn_2O_4 は、充放電に伴うMnの溶出といった現象から、サイクル特性に劣るものとなるため、上記有機溶媒から構成される有機電解液を含む本発明のリチウム二次電池では、 LiMn_2O_4 を正極活物質としたものの場合に、充放電特性の改善という効果が大きい。

【0039】なお、スピネル構造 LiMn_2O_4 を用いる場合、化学量論的組成のものに限られず、結晶構造を安定化させるために、Mnサイトの一部をLiで置換させた $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 、他金属Mで置換させた $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 、Liおよび他金属Mで置換させた $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 等の組成のものを用いることもできる。また、これらのものを混合して用いることもでき、他のリチウム遷移金属複合酸化物と混合して用いることもできる。

【0040】導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種または2種以上を混合したものをを用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0041】3) 負極

負極は、リチウムイオンを挿入・離脱可能な炭素材料からなる負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶剤を加え

てペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。

【0042】負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛質材料、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の易黒鉛化性炭素材料、難黒鉛化性非晶質炭素材料等の炭素物質の粉状体を用いることができる。それぞれの炭素材料にはそれぞれの異なる特性があり、作製しようとする電池の特性に応じた炭素材料を選択すればよい。炭素材料は1種のものを単独で用いることができ、また、2種以上のものを混合して用いることもできる。

【0043】負極結着剤としては、正極同様、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、これら活物質および結着剤を分散させる溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0044】4) その他

上記の主要構成要素から構成される本発明のリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型、コイン型等、種々のものとして行うことができる。いずれの形状を採用する場合であっても、正極および負極にポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜のセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体に上記有機電解液を含浸させ、電池ケースに密閉して電池を完成させることができる。

【0045】

【実施例】上記実施形態に基づく有機溶媒とそれを用いた本発明のリチウム二次電池を作製し、さらにこれと比較すべく上述した有機溶媒と異なる有機溶媒とそれを用いた二次電池を作製し、それらに対し難燃性試験および充放電試験を行い、上記実施形態に基づく有機溶媒とそれを用いた本発明の二次電池の優秀性を確認した。以下に、これらを実施例として掲げる。

【0046】〈実施例A〉混合比および混合する有機溶媒の種類を変えた混合溶媒を種々作製し、混合比または混合する有機溶媒の種類による特性を評価するための試験である。

【0047】1) 調製した混合有機溶媒および有機電解液

アルコキシシクロホスファゼン(PN)としてヘキサエトキシトリシクロホスファゼン(以下「HETCPN」と略す)を用いるべく、以下の方法にて合成した。まず、ヘキサクロロトリシクロホスファゼン(アルドリッチ製)19gを50mlのテトラヒドロフラン(THF)(和光純薬製)に溶解させた。この溶液を、ナトリウムエトキシド(和光純薬製)25gをTHF200mlに懸濁させた懸濁液に、90℃にて、THFを還流させた状態で素早く滴下して反応させた。反応終了後、T

HFを蒸発させ、その後イオン交換蒸留水500mlを加えた。1日放置後、油層と水層とに分離するので、油層のみを抽出した。抽出した溶液に金属リチウムを加えて、溶液中に存在する副生成物と反応させた。なお、金属リチウムは、反応しなくなるまで加え続けた。その後、n-ヘキサン（和光純薬製）で洗浄し反応物を取り除いた。

【0048】このような方法によって合成されたHETCPNの赤外吸収スペクトルを図1に示す。図に示すように、PN結合に由来する光吸収のピークが750 cm⁻¹付近に現れ、また、Li-O結合に由来する光吸収のピークが595 cm⁻¹付近に現れている。本HETCPNにおいては、750 cm⁻¹付近に現れるピークの光吸収率に対する595 cm⁻¹付近に現れるピークの光吸収率の比が0.09であり、副生成物が少ないものであることが確認できた。

【0049】上記HETCPNと、エチレンカーボネート（EC）（富山薬品工業製）、ジメチルカーボネート（DMC）（富山薬品工業製）を、種々の混合比で混合させて混合溶媒を調製した。それぞれの有機溶媒の混合比（DMC:HETCPN:EC）が、体積比において、34:33:33のものを実施例A1の混合溶媒とし、27:40:33のものを実施例A2の混合溶媒とした。

【0050】また、混合比が上記実施形態から外れる混合溶媒をも作製した。混合比が67:0:33のものを（HETCPNが混合されていないもの）を比較例A1の混合溶媒と、47:20:33のものを比較例A2の混合溶媒と、7:60:33のものを比較例A3の混合溶媒とし、ECが混合されていない75:25:0のものおよび50:50:0のものをそれぞれ比較例A4および比較例A5の混合溶媒とした。さらに、鎖状カーボネートとしてDMCの代わりにジエチルカーボネート（DEC）またはエチルメチルカーボネートを用い、混合比（DEC or EMC:HETCPN:EC）が34:33:33のものを調製し、それぞれを比較例A6および比較例A7の混合溶媒とした。

【0051】次いで、それぞれの混合溶媒に、LiPF₆（富山薬品工業製）を濃度1Mで溶解させ、有機電解液を調製した。実施例A1の混合溶媒を用いた有機電解液を実施例A1の有機電解液とし、同様に、それぞれ実施例A2、比較例A1～A7の有機電解液とした。

【0052】2）難燃性試験
厚さ25μmのポリエチレンセパレータを幅7mm、長さ120mmの短冊状に裁断し、この裁断したセパレータに上記実施例Aおよび比較例Aのそれぞれの有機電解液を含浸させ、含浸させたものを、その上端をピンセットでつまんで大気中にぶら下げ、下端にマッチの火を近づけることにより、着火の有無および着火した場合のセパレータの燃焼状況を調べた。

【0053】判断評価の基準として、着火しなかった場合を○、着火したがセパレータのほとんど焼け残った場合を△、着火してセパレータの大半が焼け落ちた場合を×とした。

【0054】3）作製したリチウム二次電池
上記それぞれの有機電解液を用いてリチウム二次電池を作製した。

【0055】正極は、Mnサイトの一部をLiで置換した組成式Li_{1-x}Mn_xO₄で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物（本荘ケミカル製）を正極活物質として用いた。このリチウムマンガン複合酸化物87重量部に、導電材として人造黒鉛（ロンザ製：KS6）9重量部と結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）（呉羽化学製）4重量部を混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加してペースト状の正極合材を調製した。この正極合材を、アルミ箔上に塗工して加圧し、その後乾燥して、直径15mmφの円盤状に打ち抜き、正極合材の厚さが53μmの正極を得た。

【0056】負極は、人造黒鉛（大阪ガスケミカル製：PCG）を負極活物質として用いた。この人造黒鉛95重量部に、結着剤としてPVDF5重量部を混合し、正極同様、適量のNMPを添加してペースト状の負極合材を調製した。この負極合材を、銅箔上に塗工して加圧し、その後乾燥して、直径17mmφの円盤状に打ち抜き、負極合材の厚さが40μmの負極を得た。

【0057】上記正極および負極を、上記難燃性試験で用いたのと同じポリエチレン製のセパレータを介して対向させ、上記実施例Aおよび比較例Aのそれぞれの有機電解液を含浸させ、その後コイン型電池ケースに収納することにより、電池容量約2mAhのコイン型リチウム二次電池を作製した。実施例A1の有機電解液を用いた二次電池を実施例A1のリチウム二次電池とし、同様に、それぞれ実施例A2、比較例A1～A7のリチウム二次電池とした。

【0058】4）充放電サイクル試験

上記実施例Aおよび比較例Aのそれぞれの二次電池に対して、充放電サイクル試験を行った。試験の条件は、25℃の温度下、電流密度1.0mA/cm²の定電流で上限電圧4.2Vまで充電し4.2Vに達した後は定電圧で充電時間の合計が4時間となるような定電流定電圧充電の後、10分休止させ、次いで電流密度0.5mA/cm²の定電流で下限電圧3.0Vまで放電させる定電流放電を行うものを1サイクルとし、このサイクルを繰り返すものとした。

【0059】5）評価

上記難燃性試験および充放電サイクル試験の結果として、実施例Aおよび比較例Aそれぞれの有機電解液の難燃性評価と、実施例Aおよび比較例Aのそれぞれのリチウム二次電池の正極活物質単位重量当たりの不可逆容量

(1サイクル目の充電容量-1サイクル目の放電容量)
とを、下記表1に示す。

【0060】

【表1】

	鎖状カーボネートの種類	混合溶媒の混合比			難燃性	不可逆容量 (mAh/g)
		鎖状カーボネート	HETCPN	EC		
比較例A1	DMC	67	0	33	×	19
比較例A2	DMC	47	20	33	△	22
実施例A1	DMC	34	33	33	○	20
実施例A2	DMC	27	40	33	○	24
比較例A3	DMC	7	60	33	○	43
比較例A4	DMC	75	25	0	△	28
比較例A5	DMC	50	50	0	△	39
比較例A6	DEC	34	33	33	△	33
比較例A7	EMC	34	33	33	△	32

【0061】上記表1から明らかなように、鎖状カーボネートにDECあるいはEMCを用いた比較例A6、A7の有機電解液は、いずれも難燃性に劣り、鎖状カーボネートをDMCとする必要があることが判る。また、鎖状カーボネートにDMCを用いた場合であっても、その混合割合が多い比較例A1、A2、A4、A5の有機電解液はいずれも難燃性に劣る。また、難燃性を改善べく混合させたHETCPNの混合割合が多くなるにつれて、リチウム二次電池の不可逆容量は大きくなり充放電特性に劣ることが判る。これに対して、実施例A1、A2の電解液は難燃性に優れ、実施例A1、A2のリチウム二次電池は充放電特性に優れることが判る。

【0062】上記結果を総合すれば、15～40体積% 50

のDMCと、25～40体積%のPNと、残部としての環状カーボネートからなる有機溶媒を用いた本発明のリチウム二次電池が、難燃性および充放電特性のいずれについても良好なものであることが確認できる。

【0063】〈実施例B〉混合有機溶媒を構成するHETCPNに含まれる反応性に富む副生成物の存在量の違いに対する、リチウム二次電池の不可逆容量の違いを明らかにするためにに行った試験である。

【0064】1) 調製した有機電解液と作製したリチウム二次電池

上記実施例AのHETCPNの合成において、金属リチウムでの処理程度を変更させて、赤外吸収スペクトルにおける 750 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率に対

する 595 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率の比が $0.09 \sim 0.68$ の範囲にある数種類の HETCPN 合成した。金属リチウムによる処理を途中で停止することによりその処理程度を変更させるものであり、処理の時間が短い程、赤外吸収スペクトルにおける上記光吸収率の比は大きくなる。

【0065】それぞれの HETCPN を用い、上記実施例 A1 の有機電解液と同様、DMC、HETCPN、EC が、体積比において、 $34:33:33$ となるように混合させた混合溶媒に LiPF_6 を濃度 1 M で溶解させ、数種類の有機電解液を調製した。そしてこれらの有機電解液を用い、実施例 A の場合と同様の構成の数種類のリチウム二次電池を作製した。

【0066】2) 充放電サイクル試験と不可逆容量についての評価

それぞれの上記リチウム二次電池に対して、実施例 A の場合に行ったのと同条件の充放電サイクル試験を行った。この試験の結果として、上記光吸収率の比と、リチウム二次電池の正極活物質単位重量当たりの不可逆容量との関係を、図 2 に示す。

【0067】図 2 から明らかなように、光吸収率の比が大きくなるにつれて、つまり、副生成物の含有量が多くなるにつれて、不可逆容量も大きくなることが判る。また、光吸収率の比が 0.3 を超えるあたりから急激に不可逆容量が大きくなることも判る。この結果から、本発明のリチウム二次電池では、混合させる PN は、赤外吸収スペクトルにおいて、 750 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率に対する 595 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率の比が 0.3 以下のものとするのが望ましいことが確認できる。

【0068】〈実施例 C〉難燃性を改善すべく混合させる有機溶媒の種類を変更させた種々の有機電解液を調製し、それぞれの有機電解液の難燃性を調査するとともに、それぞれの有機電解液を用いて種々の円筒型リチウム二次電池を作製し、それぞれのリチウム二次電池の充放電特性を調査するために行った試験である。

【0069】1) 調製した有機電解液と作製したリチウム二次電池

難燃性を改善すべく添加する有機溶媒（以下「難燃性溶媒」と略す）として、実施例 A において調製した HETCPN と、プロピレンカーボネート（PC）と、リン酸トリメチル（TMP）と、ブタンスルトン（BuS）と、プロモブチロラクトン（BrGBL）とをそれぞれ用いて混合溶媒を調製した。混合溶媒は、これらそれぞれの難燃性溶媒と、EC と、DMC とを、混合比（DMC：難燃性溶媒：EC）が、体積比において、 $34:33:33$ となるように調製した。

【0070】それぞれの混合溶媒に、 LiPF_6 を濃度 1 M で溶解させ、有機電解液を調製した。難燃性溶媒として HETCPN を用いた有機電解液を実施例 C1 の有

機電解液とし、同様にそれぞれ、PC を用いたものを比較例 C1、TMP を用いたものを比較例 C2、BuS を用いたものを比較例 C3、BrGBL を用いたものを比較例 C4 の有機電解液とした。そして、これらの有機電解液を用いたリチウム二次電池は、以下の構成の二次電池を作製した。

【0071】正極は、Mn サイトの一部を Li および Ni で置換した組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物であ

て、炭酸リチウムと四酸化三マンガンを硝酸ニッケルとを所定割合で混合し、 900°C の温度で焼成することによって合成したリチウムマンガン複合酸化物を、正極活物質として用いた。このリチウムマンガン複合酸化物 86 重量部に、導電材として人造黒鉛 10 重量部と結着剤として PVDF 4 重量部を混合し、適量の NMP を添加してペースト状の正極合材を調製した。この正極合材を、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上に塗工し、その後プレス乾燥して、厚さが $130\text{ }\mu\text{m}$ のシート状の正極を得た。

【0072】負極は、黒鉛化メソフェーズ小球体（MCMB）（大阪ガスケミカル製：MCMB25-28）を負極活物質として用いた。この MCMB 94 重量部に、結着剤として PVDF 6 重量部を混合し、正極同様、適量の NMP を添加してペースト状の負極合材を調製した。この負極合材を、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に塗工し、その後プレス乾燥して、厚さが $82\text{ }\mu\text{m}$ のシート状の負極を得た。

【0073】上記シート状の正極および負極を、実施例 A の場合の難燃性試験で用いたのと同じポリエチレン製のセパレータを介して捲回し、円筒形状の電極体を形成した。この電極体を 18650 型電池ケースに挿設し、上記実施例 C のそれぞれの有機電解液を含浸させ、電池ケースを密封することにより、円筒型のリチウム二次電池を完成させた。実施例 C1 の有機電解液を用いた二次電池を実施例 C1 のリチウム二次電池とし、同様に、それぞれ比較例 C1～C4 のリチウム二次電池とした。

【0074】2) 難燃性試験、充放電サイクル試験とその結果の評価

上記実施例 C および比較例 C のそれぞれの有機電解液に対して、実施例 A の場合に行ったのと同様の難燃性試験を行った。また、上記実施例 C および比較例 C のそれぞれのリチウム二次電池に対して、コンディショニングを行った後に充放電サイクル試験を行った。

【0075】コンディショニングの条件は、 25°C の温度下、電流密度 0.5 mA/cm^2 の定電流で上限電圧 4.2 V まで充電し 4.2 V に達した後は定電圧で充電時間の合計が 3 時間となるような定電流定電圧充電の後、電流密度 0.5 mA/cm^2 の定電流で下限電圧 3.0 V まで放電させる定電流放電を行うものを 1 サイクルとし、このサイクルを 5 サイクルまで繰り返し行うものとした。充放電サイクル試験の条件は、恒温容器内

10

20

30

40

50

において、電池の実使用温度範囲の上限と目される60℃という高温環境下、電流密度1.0mA/cm²の定電流で3.0V～4.1Vの範囲で充放電を繰り返すものを1サイクルとし、このサイクルを繰り返すものとした。

【0076】難燃性試験、コンディショニングおよび充放電サイクル試験の結果として、実施例Cおよび比較例Cのそれぞれの有機電解液の難燃性評価と、コンディショニングにおける実施例Cおよび比較例Cのそれぞれのリチウム二次電池の正極活物質単位重量当たりの不可逆容量とを、下記表2に示し、さらに、充放電サイクル試験の各サイクルにおける実施例Cおよび比較例Cのそれぞれのリチウム二次電池の正極活物質単位重量当たりの放電容量を、図3に示す。

【0077】

【表2】

	難燃性溶媒の種類	混合溶媒の混合比			難燃性	不可逆容量 (mAh/g)
		DMC	難燃性溶媒	EC		
実施例C1	HETCPN	34	33	33	O	18
比較例C1	PC	34	33	33	Δ	46
比較例C2	TMP	34	33	33	O	29
比較例C3	BuS	34	33	33	Δ	15
比較例C4	BrGBL	34	33	33	Δ	充電できず

【0078】上記表2から明らかなように、難燃性については、難燃性溶媒としてHETCPNを用いた実施例C1の有機電解液およびTMPを用いた比較例C2の有機電解液が優れていることが判る。また、不可逆容量については、難燃性溶媒としてHETCPNを用いた実施例C1のリチウム二次電池およびBuSを用いた比較例C3のリチウム二次電池が小さいことが判る。さらに図3から明らかなように、サイクル特性についても、不可逆容量と同様、実施例C1および比較例C3のリチウム二次電池が優れていることが判る。

【0079】なお、難燃性溶媒としてBrGBLを用いた比較例C4のリチウム二次電池については、充電することができなかった。これは、Br原子と炭素原子の結合部が電気分解したことが、原因するものと考えられる。

【0080】以上の結果を総合すれば、難燃性および充放電特性の両者に優れるリチウム二次電池は、難燃性溶媒としてPNを混合した本発明のリチウム二次電池であることが確認できる。

【0081】〈実施例D〉HETCPNの代わりに、同じPNに属する2種の他の有機溶媒をそれぞれ混合した2種の有機電解液を調製し、それぞれの有機電解液の難燃性を調査するとともに、それぞれの有機電解液を用いて2種のコイン型リチウム二次電池を作製し、それぞれのリチウム二次電池の充放電特性を調査するために行った試験である。

【0082】1) 調製した有機電解液と作製したリチウム二次電池
難燃性溶媒として、HETCPNの代わりに、ヘキサトリフルオロメチルエトキシトリシクロホスファゼン（以下「TFTCPN」と略す）と、ヘキサプロピルトリシクロホスファゼン（以下「HPTCPN」と略す）とをそれぞれ用いて混合溶媒を調製した。混合溶媒は、これらそれぞれの難燃性溶媒と、ECと、DMCとを、混合比（DMC：難燃性溶媒：EC）が、体積比において、20
34：33：33となるように調製した。

【0083】なお、TFTCPNは、実施例Aの場合に示したHETCPNの合成と同様の方法に従い、ヘキサクロロトリシクロホスファゼンとナトリウムトリフルオロメチルエトキシドとをTHF中で反応させることによって合成した。なお、ナトリウムトリフルオロメチルエトキシドは、水素化ナトリウムとトリフルオロエタノールを室温下で反応させることによって得た。また、HPTCPNは、同様に、ヘキサクロロトリシクロホスファゼンとナトリウムプロポキシドとをTHF中で反応させて30
合成した。なお、ナトリウムプロポキシドは、水素化ナトリウムとn-プロピルアルコールを室温下で反応させることにより得た。

【0084】得られたTFTCPNとHPTCPNの、赤外吸収スペクトルにおける 750 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率に対する 595 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率の比は、それぞれ0.18、0.20であり、両者とも副生成物が少ないものであるといえる。

【0085】調製した上記それぞれの混合溶媒に、LiPF₆を濃度1Mで溶解させ、有機電解液を調製した。40
難燃性溶媒としてTFTCPNを用いた有機電解液を実施例D1の有機電解液とし、HPTCPNを用いたものを実施例D2の有機電解液とした。

【0086】これらの有機電解液を用いて作製したリチウム二次電池は、実施例Aの場合に作製したコイン型リチウム二次電池と、正極活物質のみその構成が異なるものである。本実施例の場合の正極活物質には、Mnサイトの一部をAlで置換した組成式 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物（高純度化学製）を用いた。実施例D1の有機電解 50

液を用いた二次電池を実施例D1のリチウム二次電池とし、実施例D2の有機電解液を用いた二次電池を実施例D2のリチウム二次電池とした。

【0087】2) 難燃性試験、充放電サイクル試験とその結果の評価

上記実施例Dのそれぞれの有機電解液に対して、実施例Aの場合に行ったのと同様の難燃性試験を行った。また、上記実施例Dのそれぞれのリチウム二次電池に対して、実施例Aの場合に行ったのと同様の条件の充放電サイクル試験を行った。難燃性試験および充放電サイクル試験の結果として、実施例Dのそれぞれの有機電解液の難燃性評価と、実施例Dのそれぞれのリチウム二次電池の正極活物質単位重量当たりの不可逆容量とを、下記表3に示す。

【0088】

【表3】

	難燃性溶媒 の種類	混合溶媒の混合比			難燃性	不可逆容量 (mAh/g)
		DMC	難燃性溶媒	EC		
実施例D1	TFTCPN	34	33	33	○	22
実施例D1	HPTCPN	34	33	33	○	23

【0089】上記表3から明らかなように、難燃性溶媒

としてTFTCPNおよびHPTCPNのいずれを用いた有機電解液であっても、難燃性に優れていることが判る。また、いずれのリチウム二次電池も不可逆容量は小さく、充放電特性に優れるものであることが判る。この結果から、PNを混合した有機電解液を用いた本発明のリチウム二次電池は、PNの種類に関らず難燃性に優れかつ充放電特性に優れたリチウム二次電池であることが確認できる。

【0090】

- 10 【発明の効果】本発明のリチウム二次電池は、ジメチルカーボネートとアルコキシシクロホスファゼンと環状カーボネートとを、所定範囲の割合で混合させた有機電解液を有するように構成するものである。このような構成とすることで、本発明のリチウム二次電池は、不可逆容量が小さく、サイクル特性が良好な、つまり充放電特性に優れ、かつ、難燃性に優れたリチウム二次電池となる。

- 【0091】また、本発明のリチウム二次電池では、上記アルコキシシクロホスファゼンを、それに含まれる反応性の高い副生成物が少ないものすることで、不可逆容量がより小さくまたサイクル特性もより良好となり、充放電特性についてもさらに優れたリチウム二次電池となる。

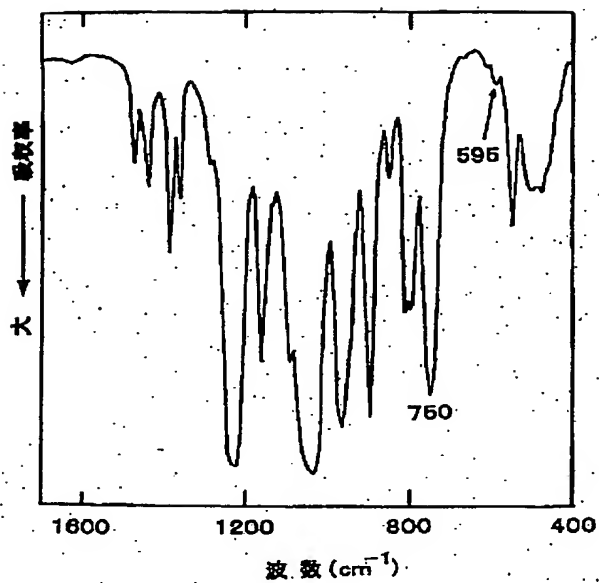
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例Aの場合において、合成されたHETCPNの赤外吸収スペクトルを示す。

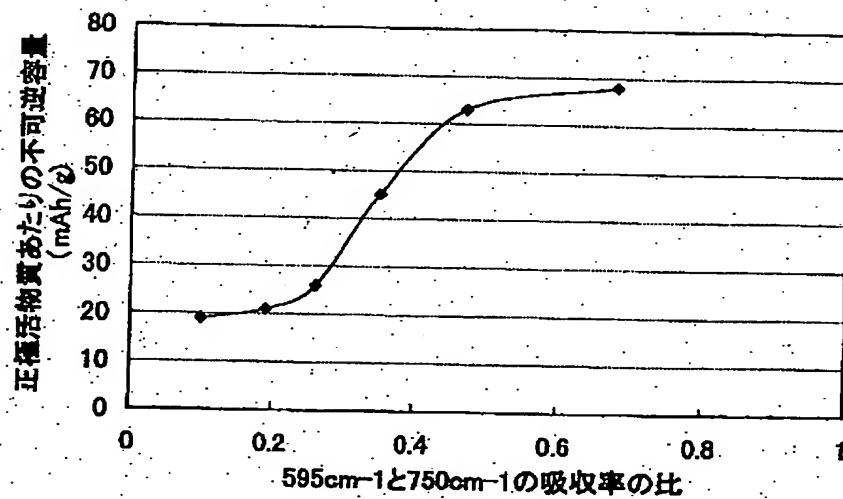
- 【図2】 実施例Bの場合において、PNの赤外吸収スペクトルにおける 750 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率に対する 595 cm^{-1} 付近に現れるピークの光吸収率の比と、リチウム二次電池の正極活物質単位重量当たりの不可逆容量との関係を示す。

【図3】 実施例Cの場合において、充放電サイクル試験の結果としての、それぞれのリチウム二次電池の各サイクルにおける正極活物質単位重量当たりの放電容量（サイクル特性）を示す。

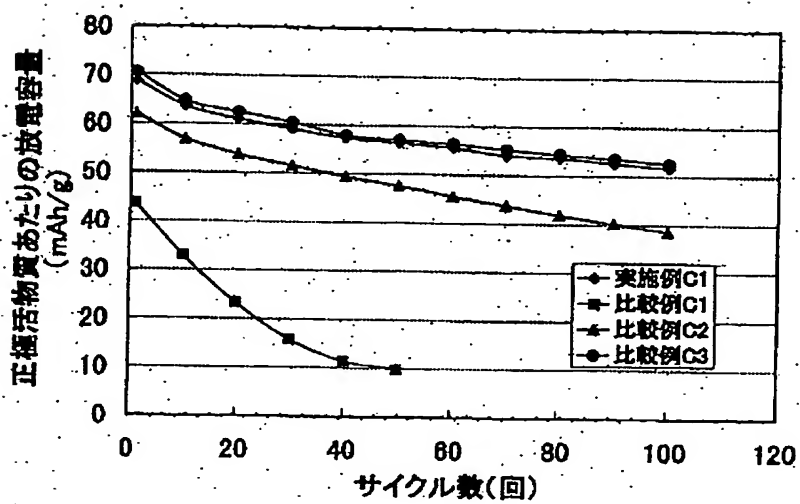
【図 1】



【図 2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.